



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05134467 A**(43) Date of publication of application: **28.05.93**

(51) Int. Cl.

G03G 9/113(21) Application number: **03323708**(22) Date of filing: **12.11.91**(71) Applicant: **RICOH CO LTD**(72) Inventor:
KATO TAKAHISA
NAKAYAMA NOBUHIRO
ASAHINA YASUO
OKAMOTO YOSHINAO
SUZUKI TOMOMI**(54) DRY TWO COMPONENT DEVELOPING CARRIER****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a high quality uniform image free from deterioration of color characteristic even for a long time use and free from edge effect.

CONSTITUTION: An internal resin layer, which contains an aminosilane coupling agent and a resistance controlling agent and has 0.5-1.0 μ m thickness, is provided on a surface of a carrier core particle and furthermore a surface resin layer, which does not contain the resistance controlling agent or the like and has 0.1-0.5 μ m thickness, is provided on the surface. By

the dry two component developer using the carrier, (a) desired resistance value is realized to sufficiently prevent edge effect in color copy, (b) color characteristic is not deteriorated even in color copy as exposing of the resistance controlling agent on the surface is prevented, (c) fogging by lowering of charged quantity when forming the image extending for a long time is prevented to realize durability by the aminosilane coupling agent. In a result, the high quality uniform image is obtained extending over a long time.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-134467

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 G 9/113

G 0 3 G 9/ 10

3 5 2

3 5 1

3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-323708

(22)出願日 平成3年(1991)11月12日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 加藤 貴久

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72)発明者 中山 信広

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72)発明者 朝比奈 安雄

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 乾式二成分系現像剤用キャリア

(57)【要約】

【構成】 キャリア芯粒子表面にアミノシランカップリング剤と抵抗制御剤を含有する0.5～1.0μm厚の内部樹脂層を設け、更にその上に抵抗制御剤等を含有しない0.1～0.5μm厚の表面樹脂層を設ける。

【効果】 このキャリアを用いた乾式二成分系現像剤によると、(イ)所望の抵抗値が実現されて、カラー複写においても、充分にエッジ効果が防止され、均一な高品質画像が得られる、(ロ)抵抗制御剤が表面に露出することが防止されるので、カラー複写においても色特性の劣化がなく、長期にわたって高品質画像が得られる、

(ハ)アミノシランカップリング剤によって、長期にわたって、複写画像を形成させた場合の帯電量低下による地カブリが防止され、耐久性が実現され、長期にわたって高品質画像が得られる、という卓越した効果を奏する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリア芯粒子表面に1級及び／又は2級アミノ基の少なくとも一つを含むアミノシランカップリング剤と抵抗制御剤とを含有した内部樹脂層を設け、更に該内部樹脂層上に表面樹脂層を設けてなる2層コート型二成分系乾式現像剤用キャリアであって、しかも前記内部樹脂層の厚み L_1 (μm) が $0.5 < L_1 < 1.0$ であり、且つ前記表面樹脂層の厚み L_2 (μm) が $0.1 < L_2 < 0.5$ であることを特徴とする2層コート型乾式二成分系現像剤用キャリア。

【請求項2】 前記内部樹脂層中の抵抗制御剤が導電性カーボンであり、且つその含有量が該内部樹脂層中の樹脂量に対し $0.5 \sim 3.0$ 重量%であることを特徴とする請求項1記載の2層コート型乾式二成分系現像剤用キャリア。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式二成分系現像剤用のキャリアに関し、更に詳しくは低抵抗の2層樹脂コート型乾式二成分系現像剤用キャリアに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来からキャリア粒子とトナー粒子との混合物からなる、いわゆる乾式二成分系現像剤はよく知られている。この乾式二成分系現像剤は、比較的大きな粒子表面上に微小なトナー粒子が、両粒子の摩擦により発生した電気力により保持されており、静電潜像に近接すると、静電潜像が形成する電界によるトナー粒子に対する潜像方向への吸引力が、トナー粒子とキャリア粒子間の結合力に打ち勝って、トナー粒子は静電潜像上に吸引付着されて静電潜像が可視化される。そして、現像剤は現像によって消費されたトナーを補充しながら反復使用される。

【0003】 一般的に二成分系現像剤用キャリア材料として広く使用されているのがマグネタイト、フェライトなどの金属酸化物であり、鉄粉キャリアなどに比べて見かけ密度が小さく現像剤として軽量化が可能であるため、現像器内において現像剤を攪拌する場合、その攪拌抵抗が小さくなるという利点を有している。更に、鉄粉キャリアに比べて磁気特性上、残留磁束密度が低く、また抗磁力も小さく、結果的にヒステリシスループの面積が小さい特徴を有し、磁化反転及び磁化履歴に対して、常に初期特性を保持する特性を有している。また、マグネタイト、フェライトなどは酸化物であるため化学的に安定であり、複写機内で発生するオゾン、 NO_x 等による化学変化が起き難い。

【0004】 しかしながら、このようなフェライト、マグネタイト等の酸化物キャリアにも、高速現像や多数枚複写による現像剤粒子の衝突、又は現像剤粒子と現像機械との衝突等の機械的衝突、あるいはこれらの作用によ

る発熱でキャリア表面上にトナー膜が形成される、いわゆるスペント化が生じ、キャリアの帯電特性が使用時間とともに低下し、トナー飛散、地カブリ等が発生するという欠点があった。

【0005】 この様なスペント化を防止するため、従来よりキャリア表面に種々の樹脂を被覆する方法が提案されており、例えばキャリア芯粒子表面に弗素樹脂、シリコン樹脂等の離型性樹脂をコートしたものが知られている。このような樹脂コートキャリアは表面が低表面エネルギー物質で覆われているため、現像時トナーのスペント化が起こり難く、その結果、帯電量が安定し、現像剤の長寿命化が計れる。ただ、樹脂コートに伴ってキャリアは絶縁化され、現像時に現像電極として働かなくなるので、特に黒ベタ部でエッジ効果が出る等、均一な画像を得ることが困難になるという問題点を有する。

【0006】 そこで、この点を解決するために、被覆層中に導電性物質、例えば導電性カーボンを含有する樹脂コートキャリアが提案されている（特開昭56-75659号公報）。また、弗素樹脂からなる表面被覆層と、該表面被覆層とコア材との密着性を高めるための下地樹脂層とを有する2層コート型キャリアにおいて、下地樹脂層に抵抗制御剤としてマグネタイト粉末を添加したキャリアが提案されている（特開昭63-11958号公報）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、これらの抵抗制御剤を含有する樹脂被覆層を有するコートキャリアも、十分に満足されるものではない。

【0008】 例えば、前記の導電性カーボンを含有する樹脂コートキャリアによると、該キャリアを黒トナーと組み合わせた現像剤においては、エッジ効果はほぼ満足に解決される。ところが、このコートキャリアも、カラートナーと組み合わせて使用することは不可能と考えられてきた。それは、カラー複写機においては、2色以上のトナーを重ねて色調を整えるため、黒トナーでは問題にならないレベルのエッジ効果でも画像に影響を与え、カラーコピー画質を低下させるため、エッジ効果をなくするために必要なキャリアの抵抗値として、黒トナー用キャリアと比べて著しく低い値を所望されることに起因している。つまり、所望の抵抗値を有する樹脂コートキャリアを製造するためには、黒トナー用キャリアと比較して多量の導電性カーボンを分散することが必要であり、その結果、現像剤作成時及び複写機中での攪拌力により、表層の導電性カーボンが離脱し、黒色がカラートナーに混入する結果、その色特性が著しく劣化して、使用に耐えられなくなるからである。

【0009】 また、前記の2層コート型キャリアは、色特性の面における劣化は解決されるものの、抵抗値の面においては、エッジ効果を完全に解決できるだけの抵抗値を実現するのが困難な状況にある。従って、所望の抵

抗値を有し、色特性の劣化のない、長寿命のカラートナー用樹脂コートキャリアは、実現されていないのが現状である。

【0010】更に、樹脂コートキャリアとトナーからなる現像剤には、該現像剤を長時間現像機内で攪拌使用した際には、キャリア表面に付着したトナー成分の影響により、キャリアの摩擦帯電特性が使用時間とともに低下し、地カブリ等の複写画像への影響が生じるという問題点があるが、この耐久性を十分に満足するものは未だ得られていない。

【0011】本発明の目的は、このような課題を解決した、即ち、カラー現像剤用として長期間使用しても色特性の劣化もなく、エッジ効果のない均一な高画質画像が得られる乾式二成分系現像用キャリアを提供することにある。また、他の目的は、長期にわたり複写画像を形成させた場合の帯電量低下を防止し、十分な耐久性を維持できる乾式二成分系現像剤用キャリアを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、キャリア芯粒子表面に1級及び／又は2級アミノ基の少なくとも一つを含むアミノシランカップリング剤と抵抗制御剤とを含有した内部樹脂層を設け、更に該内部樹脂層上に表面樹脂層を設けてなる2層コート型二成分系乾式現像剤用キャリアであって、しかも前記内部樹脂層の厚み L_1 (μm) が $0.5 < L_1 < 1.0$ であり、且つ前記表面樹脂層の厚み L_2 (μm) が $0.1 < L_2 < 0.5$ であることを特徴とする2層コート型乾式二成分系現像剤用キャリアが提供される。

【0013】即ち、本発明の乾式二成分系現像剤用キャリアは、キャリア芯粒子表面を1級及び／又は2級アミノ基の少なくとも一つを含むアミノシランカップリング剤と抵抗制御剤（好ましくは導電性カーボン）を含有する樹脂層で被覆した後、更に該樹脂層よりも薄層の抵抗制御剤等を含有しない樹脂層で被覆したものである。

【0014】前述したように、抵抗制御剤を含まない樹脂コートキャリアは、コート膜による絶縁化によってエッジ効果が生じるが、エッジ効果をなくすためには、コート膜を低抵抗化する必要がある。従来はこの低抵抗化のために導電性カーボンが使用されてきた。しかし、このキャリアをカラートナー用として使用するためには、所望の抵抗値を実現するために多量の導電性カーボンが必要となり、表面から離脱する導電性カーボンによる色特性低下の問題から、使用が不可能と考えられてきた。

【0015】しかし、本発明者らは、コート樹脂層に分散する導電性カーボン等の抵抗制御剤の量を減らしてキャリア抵抗を低抵抗化する方法について検討した結果、本方法を用いれば、表層に抵抗制御剤が存在しなくとも所望の抵抗値を実現できることを確認し、本発明を完成するに至った。

【0016】本発明のキャリアは、前記アミノシランカップリング剤及び抵抗制御剤を含有した内部樹脂層と、その上の抵抗制御剤等を含有しない表面樹脂層とからなる2層コート層を有するが、内部樹脂層の厚み L_1 (μm) が $0.5 < L_1 < 1.0$ であり、且つ表面樹脂層の厚み L_2 (μm) が $0.1 < L_2 < 0.5$ であることを特徴とする。 $L_1 \leq 0.5$ 且つ $L_2 \geq 0.5$ あるいは $L_1 \geq 1.0$ 且つ $L_2 \geq 0.5$ であると、高抵抗によるエッジ効果が発生する。また、 $L_2 \leq 0.1$ になると、コーティングによる均一な被覆が困難となり、抵抗制御剤を含有した内部樹脂層が露出し、現像剤作成時の攪拌力による色汚れが発生し易くなる。

【0017】本発明のキャリアの内部樹脂層で用いられる抵抗制御剤としては、導電性カーボン、金属微粉末、金属酸化物等公知のものが使用できるが、導電性カーボンが帯電安定性上最も好ましい。導電性カーボンとしては、導電性を有するカーボンブラックであれば全て使用でき、例えばファーネスブラック（市販品としては、キャボット社製Black Pearls 2000、Carbolac 1；ライオンアクソ社製ケッチェンブラックEC、ケッチェンブラックEC-DJ 500、ケッチェンブラックEC-DJ 600等がある）、アセチレンブラック（市販品としては、電気化学工業社製デンカブラック粒状、デンカブラック粉状；ポストマン社製Anacarbon等がある。）等が挙げられる。

【0018】導電性カーボンを用いた場合、その含有量は内部樹脂層の樹脂量に対し0.5～3.0重量%、特に0.8～2.5重量%であることが好ましい。抵抗制御剤の含有量が0.5重量%未満の場合には、カラー現像用キャリアとしたときのエッジ効果を防止するために必要な抵抗値の上限を越えてしまう危険性が大きい。逆に該含有量が3.0重量%超過の場合には、連続攪拌により表面樹脂層が削れ、内部樹脂層が露出したときに、カラートナーの色特性に悪影響を与える危険性が大きくなる。

【0019】また、本発明のキャリアの内部樹脂層には、1級及び／又は2級アミノ基の少なくとも一つを含むアミノシランカップリング剤が分散される。一般に、シランカップリング剤は、式 X-Si(OR)_3 （但し、Xは有機質と反応する官能基で、Rは加水分解可能な基である）で表される化合物であるが、本発明では特にアミノ基を有するアミノシランカップリング剤が用いられる。この場合、アミノシランカップリング剤は、内部樹脂層の樹脂量に対して0.5～5重量%、特に1～3重量%添加するのが好ましい。アミノシランカップリング剤の含有量が0.5重量%未満の場合には、長期の複写による帯電量低下を制御する効果が不充分となるおそれがあり、また逆に該含有量が5重量%超過の場合には、帯電量が上昇し過ぎる危険性、及びカラー現像用キャリアとしたときのエッジ効果を防止するために必要な

抵抗値の上限を越えてしまう危険性が大きくなる。

【0020】本発明で使用されるアミノシランカップリング剤としては、例えば γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライド等が挙げられる。

【0021】本発明のキャリアの内部及び表面樹脂層を形成するためのコーティング用樹脂(離型性樹脂)としては、ポリオレフィン樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン及びクロロスルホン化ポリエチレン；ポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばポリスチレン、アクリル樹脂(例えばポリメチルメタクリレート)、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル及びポリビニルケトン；塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体；スチレン/アクリル酸共重合体；オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂のようなシリコン樹脂又はその変性品(例えばアルキド樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン等による変性品)；弗素樹脂、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン；ポリアミド；ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート；ポリウレタン；ポリカーボネート；アミノ樹脂、例えば尿素・ホルムアルデヒド樹脂；エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0022】これらの樹脂の中でもスペントナーのキャリアへの付着防止の点で好ましいのは、アクリル樹脂、シリコン樹脂又はその変性品及び弗素樹脂であり、特にシリコン樹脂又はその変性品が好ましい。なお、シ*

(内部樹脂層形成液の組成)

| | |
|--------------------------------|------|
| シリコン樹脂溶液 (SR2411: 固形分20%) | 300部 |
| カーボンブラック (BP2000: キャボット社製) | 1.2部 |
| アミノシランカップリング剤 | 1部 |
| γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン] | |
| トルエン | 100部 |

【0028】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、平均粒径70μmの球状フェライト5000部の表面に流※

(表面樹脂層形成液の組成)

| | |
|---------------------------|------|
| シリコン樹脂溶液 (SR2411: 固形分20%) | 100部 |
| トルエン | 100部 |

【0030】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、上記の内部樹脂層を形成したフェライト粒子上に流動床型塗布装置を用いて塗布し、表面樹脂層を形成した。な

(内部樹脂層形成液の組成)

| | |
|---------------------------|------|
| シリコン樹脂溶液 (SR2411: 固形分20%) | 300部 |
|---------------------------|------|

*シリコン樹脂(但しストレートシリコン樹脂)の市販品としては、信越化学社製KR271、KR255、KR251、トーレシリコン社製SR2400、SR2406、SR2411等があり、また変性シリコン樹脂としては、信越化学社製KR206(アルキッド樹脂変性品)、KR3093(アクリル樹脂変性品)、ES1001N(エポキシ樹脂変性品)、トーレシリコン社製SR2115(エポキシ樹脂変性品)、SR2110(アルキッド樹脂変性品)等がある。

10 【0023】以上のようなコーティング用樹脂の使用量は、キャリア芯材100重量部当たり、内部樹脂層用として6~12重量部、表面樹脂層用として1.2~5重量部程度が適当である。

【0024】また、本発明のキャリアにおける芯材としては、従来より公知のものが使用される。例えば、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属；マグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化合物；ガラスビーズ等が挙げられる。これら芯材粒子の平均粒径は、通常10~1000μm、好ましくは30~500μmである。

20 【0025】本発明の2層コート型キャリアは、従来公知の方法、即ち、流動層式スプレーコーティング、浸漬コーティング等の方法によって製造される。先ず、アミノシランカップリング剤及び抵抗制御剤を分散した樹脂溶液を、上記のような手段で芯材粒子に塗布した後、同様に樹脂溶液のみを塗布すればよい。

【0026】

【実施例】以下、本発明を下記の実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下に示す部及び%はすべて重量基準である。

【0027】実施例1

※動床型塗布装置を用いて塗布し、内部樹脂層を形成した。

【0029】

お、内部樹脂層及び表面樹脂層の厚みは、それぞれ0.6μm及び0.2μmであった。

【0031】実施例2

| | |
|---|--|
| <p>7</p> <p>カーボンブラック (BP2000:キャボット社製)</p> <p>アミノシランカップリング剤</p> <p>[γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン]</p> <p>トルエン</p> | <p>8</p> <p>0.3部</p> <p>1部</p> <p>100部</p> |
| <p>【0032】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、平均粒径70μmの球状フェライト5000部の表面に流*</p> <p>(表面樹脂層形成液の組成)</p> | <p>*動床型塗布装置を用いて塗布し、内部樹脂層を形成した。</p> <p>【0033】</p> |
| <p>シリコン樹脂溶液 (SR2411:固形分20%)</p> <p>トルエン</p> <p>【0034】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、上記の内部樹脂層を形成したフェライト粒子上に流動床型塗布装置を用いて塗布し、表面樹脂層を形成した。な ※</p> <p>(内部樹脂層形成液の組成)</p> | <p>100部</p> <p>100部</p> <p>※お、内部樹脂層及び表面樹脂層の厚みは、それぞれ0.6μm及び0.2μmであった。</p> <p>【0035】実施例3</p> |
| <p>シリコン樹脂溶液 (SR2411:固形分20%)</p> <p>カーボンブラック (BP2000:キャボット社製)</p> <p>アミノシランカップリング剤</p> <p>[γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン]</p> <p>トルエン</p> | <p>300部</p> <p>1.8部</p> <p>1部</p> <p>100部</p> |
| <p>【0036】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、平均粒径70μmの球状フェライト5000部の表面に流★</p> <p>(表面樹脂層形成液の組成)</p> | <p>★動床型塗布装置を用いて塗布し、内部樹脂層を形成した。</p> <p>【0037】</p> |
| <p>シリコン樹脂溶液 (SR2411:固形分20%)</p> <p>トルエン</p> <p>【0038】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、上記の内部樹脂層を形成したフェライト粒子上に流動床型塗布装置を用いて塗布し、表面樹脂層を形成した。な ☆30</p> <p>(内部樹脂層形成液の組成)</p> | <p>100部</p> <p>100部</p> <p>☆お、内部樹脂層及び表面樹脂層の厚みは、それぞれ0.6μm及び0.2μmであった。</p> <p>【0039】実施例4</p> |
| <p>シリコン樹脂溶液 (SR2411:固形分20%)</p> <p>カーボンブラック (BP2000:キャボット社製)</p> <p>アミノシランカップリング剤</p> <p>[γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン]</p> <p>トルエン</p> | <p>300部</p> <p>1.2部</p> <p>0.3部</p> <p>100部</p> |
| <p>【0040】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、平均粒径70μmの球状フェライト5000部の表面に流◆</p> <p>(表面樹脂層形成液の組成)</p> | <p>◆動床型塗布装置を用いて塗布し、内部樹脂層を形成した。</p> <p>【0041】</p> |
| <p>シリコン樹脂溶液 (SR2411:固形分20%)</p> <p>トルエン</p> <p>【0042】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、上記の内部樹脂層を形成したフェライト粒子上に流動床型塗布装置を用いて塗布し、表面樹脂層を形成した。な</p> <p>(内部樹脂層形成液の組成)</p> | <p>100部</p> <p>100部</p> <p>お、内部樹脂層及び表面樹脂層の厚みは、それぞれ0.6μm及び0.2μmであった。</p> <p>【0043】実施例5</p> |
| <p>シリコン樹脂溶液 (SR2411:固形分20%)</p> <p>カーボンブラック (BP2000:キャボット社製)</p> <p>アミノシランカップリング剤</p> | <p>300部</p> <p>1.2部</p> <p>3部</p> |

〔γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン〕

トルエン

100部

【0044】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、平均粒径70μmの球状フェライト5000部の表面に流*

*動床型塗布装置を用いて塗布し、内部樹脂層を形成した。

【0045】

(表面樹脂層形成液の組成)

シリコン樹脂溶液 (SR2411: 固形分20%)

100部

トルエン

100部

【0046】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、上記の内部樹脂層を形成したフェライト粒子上に流動床型塗布装置を用いて塗布し、表面樹脂層を形成した。な ※

※お、内部樹脂層及び表面樹脂層の厚みは、それぞれ0.6μm及び0.2μmであった。

【0047】実施例6

(内部樹脂層形成液の組成)

St/MMA共重合樹脂 (90/10)

60部

カーボンブラック (BP2000: キャボット社製)

1.2部

アミノシランカップリング剤

1部

〔γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン〕

トルエン

100部

【0048】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、平均粒径70μmの球状フェライト5000部の表面に流★

★動床型塗布装置を用いて塗布し、内部樹脂層を形成した。

【0049】

(表面樹脂層形成液の組成)

St/MMA共重合樹脂 (90/10)

20部

トルエン

100部

【0050】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、上記の内部樹脂層を形成したフェライト粒子上に流動床型塗布装置を用いて塗布し、表面樹脂層を形成した。な ☆

☆お、内部樹脂層及び表面樹脂層の厚みは、それぞれ0.6μm及び0.2μmであった。

【0051】実施例7

(内部樹脂層形成液の組成)

シリコン樹脂溶液 (SR2411: 固形分20%)

300部

ZnO微粉末 (平均粒径0.2μm)

10部

アミノシランカップリング剤

1部

〔γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン〕

トルエン

100部

【0052】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、平均粒径70μmの球状フェライト5000部の表面に流◆

◆動床型塗布装置を用いて塗布し、内部樹脂層を形成した。

【0053】

(表面樹脂層形成液の組成)

シリコン樹脂溶液 (SR2411: 固形分20%)

100部

トルエン

100部

【0054】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、上記の内部樹脂層を形成したフェライト粒子上に流動床型塗布装置を用いて塗布し、表面樹脂層を形成した。な

お、内部樹脂層及び表面樹脂層の厚みは、それぞれ0.6μm及び0.2μmであった。

【0055】実施例8

(内部樹脂層形成液の組成)

シリコン樹脂溶液 (SR2411: 固形分20%)

300部

カーボンブラック (BP2000: キャボット社製)

3部

アミノシランカップリング剤

0.3部

〔γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン〕

トルエン

100部

【0056】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、平均粒径70 μ mの球状フェライト5000部の表面に流*

(表面樹脂層形成液の組成)

シリコン樹脂溶液 (SR2411: 固形分20%)

100部

トルエン

100部

【0058】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、上記の内部樹脂層を形成したフェライト粒子上に流動床型塗布装置を用いて塗布し、表面樹脂層を形成した。な ※10

(内部樹脂層形成液の組成)

シリコン樹脂溶液 (SR2411: 固形分20%)

100部

カーボンブラック (BP2000: キャボット社製)

1.2部

アミノシランカップリング剤

1部

[γ - (2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン]

トルエン

100部

【0060】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、平均粒径70 μ mの球状フェライト5000部の表面に流★

(表面樹脂層形成液の組成)

シリコン樹脂溶液 (SR2411: 固形分20%)

300部

トルエン

100部

【0062】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を、上記の内部樹脂層を形成したフェライト粒子上に流動床型塗布装置を用いて塗布し、表面樹脂層を形成した。な ☆

(樹脂層形成液の組成)

シリコン樹脂溶液 (SR2411: 固形分20%)

300部

カーボンブラック (BP2000: キャボット社製)

1.2部

アミノシランカップリング剤

1部

[γ - (2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン]

トルエン

100部

【0064】上記処方をホモミキサーで30分間分散して、被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を平均粒径70 μ mの球状フェライト5000部の表面に流動床型塗布装置を用いて塗布し、樹脂層を形成した。なお、樹脂層の厚みは0.6 μ mであった。

【0065】(評価) 得られた10種類のキャリア各1000部を、それぞれ市販のイエロートナー及びシアントナー (リコー社製カラー電子写真複写機カラー5000用) 35部と混合して、20種類の二成分系カラー現像剤を作成した。

【0066】次に、イエロートナーと混合した現像剤をリコー社製電子写真複写機FT4060にセットし、連続コピーを行ない、複写画像のグレイネスGを調べた。それらの結果を表1に示す。なお、グレイネスGは、定着後のベタ画像部濃度 (マクベス反射濃度計RD-514、赤フィルターとしてコダックラテンフィルター#25、青フィルターとして同#47及び緑フィルターとして同#58を通して測定) における最高濃度をH、最低

*動床型塗布装置を用いて塗布し、内部樹脂層を形成した。

【0057】

※お、内部樹脂層及び表面樹脂層の厚みは、それぞれ0.6 μ m及び0.2 μ mであった。

【0059】比較例1

★動床型塗布装置を用いて塗布し、内部樹脂層を形成した。

【0061】

☆お、内部樹脂層及び表面樹脂層の厚みは、それぞれ0.2 μ m及び0.6 μ mであった。

【0063】比較例2

濃度をLとすれば、下記式で示される。

$$G = L / H \times 100 (\%)$$

本実験結果においては、グレイネスGが15%以上になると、目視にて汚れを判断することができた。なお、上記の市販のイエロートナーのグレイネスGを測定したところ、9%であった。

【0067】次に、シアントナーと混合した現像剤を上記の複写機の改造機にセットし、連続コピーを行ない、複写画像のエッジ効果を調べた。それらの結果を表1に示す。なお、エッジ効果の評価は、写真チャートを用い、現像ポテンシャル300~400V、PG0.7~0.8mm、線速比 (V_s / V_p) = 1.5~3.5の条件で、通常のDCバイアスのみならずACバイアスを重畳して、複写した画像のベタ部とハーフトーン部の境界部分におけるエッジ効果による白抜きのレベルを評価した。

【0068】

【表1】

| | 初期画像 | | | 10万枚後の画像 | | |
|------|-------|------|----------|----------|------|----------|
| | エッジ効果 | 地カブリ | グレイネス(%) | エッジ効果 | 地カブリ | グレイネス(%) |
| 実施例1 | ○ | ○ | 10 | ○ | ○ | 12 |
| 実施例2 | ○ | ○ | 11 | ○ | ○ | 10 |
| 実施例3 | ○ | ○ | 10 | ○ | ○ | 14 |
| 実施例4 | ○ | ○ | 10 | ○ | ○ | 12 |
| 実施例5 | ○ | ○ | 11 | ○ | ○ | 11 |
| 実施例6 | ○ | ○ | 10 | ○ | ○ | 11 |
| 実施例7 | ○ | ○ | 10 | ○ | ○ | 10 |
| 実施例8 | ○ | ○ | 11 | ○ | △ | 16 |
| 比較例1 | △ | ○ | 10 | △ | △ | 11 |
| 比較例2 | ○ | ○ | 16 | ○ | ○ | 15 |

注) ○…良好

△…やや良好

×…不良

【0069】実施例1～7においては、初期から10万枚の連続複写までエッジ効果及び地カブリがなく、更にグレイネスGも12以下で、目視で色汚れは気にならなかった。しかも、画像濃度も0.8～1.0と安定しており、帯電量も比較的安定していた。また、実施例8は、エッジ効果及び地カブリについては、初期から経時にわたり良好であったが、ただグレイネスGが5万枚を越えたあたりから高くなって、目視にて多少の色汚れが確認されるようになった。

【0070】一方、比較例1は、初期から経時にわたり多少エッジ効果が見られ、また初期には地カブリは生じなかったが、5万枚を越えたあたりから地カブリが多少発生した。なお、比較例2は5万枚を越えたあたりから地カブリが多少発生した。

【0071】

【発明の効果】請求項1のキャリアは、キャリア芯材表面にアミノシランカップリング剤と抵抗制御剤を含有した内部樹脂層を設け、更にその上に該内部樹脂層よりも薄層の抵抗制御剤等を含まない表面樹脂層を設けるとい

う構成にしたことから、該キャリアを用いた乾式二成分系現像剤によると、次のような卓越した効果を奏する。

(イ) 所望の抵抗値が実現されて、カラー複写においても、十分にエッジ効果が防止され、均一な高品質画像が得られる。

(ロ) 抵抗制御剤が表面に露出することが防止されるので、カラー複写においても色特性の劣化がなく、長期にわたって高品質画像が得られる。

(ハ) アミノシランカップリング剤によって、長期にわたって複写画像を形成させた場合の帯電量低下による地カブリが防止され、耐久性が実現され、長期にわたって、高品質画像が得られる。

【0072】請求項2のキャリアは、内部樹脂層中の抵抗制御剤として導電性カーボンを選択し、且つその含有量を内部樹脂層中の樹脂に対し0.5～3.0重量部としたことから、前記の効果が更に安定して容易に長期間発揮される上に、帯電安定性が更に向上するという効果が加わる。

フロントページの続き

(72)発明者 岡元 義尚
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 鈴木 智美
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内